

## Summary of JP 2003-94548 A

An antireflection film comprises a substrate 1 having a high transparency in a visible light range and an antireflection layer 11 formed on the substrate 1 through an adhesion layer 3 and comprising a medium refractive index layer, a high refractive index layer 7, and a low refractive index layer 9 deposited by sputtering. As the medium refractive index layer required to be optimized in refractive index in correspondence to the refractive index of the substrate 1, use is made of an alloy oxide layer 5 comprising Si, one of metals Sn, Zr, Ti, Ta, Sb, In, and Nb, and oxygen to form oxide thereof. The alloy oxide layer 5 is variable in refractive index depending upon the ratio of Si and the metal added thereto. Thus, the medium refractive index layer having an optimum refractive index can easily be formed in correspondence to the refractive index of the substrate 1.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-94548

(P2003-94548A)

(43) 公開日 平成15年4月3日(2003.4.3)

(5) Int.Cl.	識別記号	F I	テ-マ-ド*(参考)
B 3 2 B 7/02	1 0 3	B 3 2 B 7/02	1 0 3 2 H 0 9 1
		9/00	A 2 K 0 0 9
		15/08	A 4 F 1 0 0
G 0 2 B 1/11		G 0 2 F 1/1335	
G 0 2 F 1/1335		G 0 2 B 1/10	A
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-292920(P2001-292920)

(22) 出願日 平成13年9月26日(2001.9.26)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 渡邊 周二郎

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(72) 発明者 小林 富夫

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(74) 代理人 100090527

弁理士 館野 千恵子

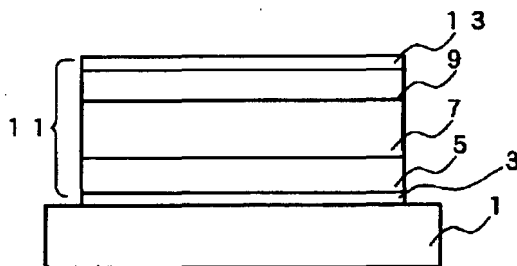
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止フィルム

(57) 【要約】

【課題】 中屈折率層の屈折率の最適化が容易な反射防止フィルムを得る。

【解決手段】 可視光域で透明性の高い基体1上に、密着層3を介して中屈折率層／高屈折率層7／低屈折率層9からなる反射防止層11がスパッタリング法により成膜される反射防止フィルムにおいて、基体1の屈折率に応じて屈折率の最適化が要求される中屈折率層に、Siと、Sn、Zr、Ti、Ta、Sb、InまたはNbと、それらの酸化物を形成する酸素とからなる合金酸化物質層5を用いる。この合金酸化物質層5は、Si対添加金属の含有比率に応じて屈折率が変化するため、基体1の屈折率に応じて、最適な屈折率を有する中屈折率層を容易に形成することができる。



- 1 . . . 基体
- 3 . . . 密着層
- 5 . . . 合金酸化物質層
- 7 . . . 高屈折率層
- 9 . . . 低屈折率層
- 11 . . . 反射防止層
- 13 . . . 防汚層

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上に屈折率の異なる層が3層積層されてなる反射防止層を有する反射防止フィルムにおいて、前記反射防止層の基体に最も近い層が、Siと、Sn、Zr、Ti、Ta、Sb、In及びNbから選択される少なくとも一種の金属とを含む合金酸化物層で形成されてなることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項2】 前記反射防止層が、前記合金酸化物層の上にこの層より屈折率の高い高屈折率層と屈折率の低い低屈折率層が順次積層されてなることを特徴とする請求項1記載の反射防止フィルム。

【請求項3】 前記合金酸化物層が、SiとSnの合金の酸化物からなり、Snを合金中50～65原子%の範囲で含有することを特徴とする請求項1記載の反射防止フィルム。

【請求項4】 前記合金酸化物層の550nmの波長での屈折率が、1.70以上、1.80以下であることを特徴とする請求項3記載の反射防止フィルム。

【請求項5】 前記合金酸化物層が、SiとZrの合金の酸化物からなり、Zrを合金中20～60原子%の範囲で含有することを特徴とする請求項1記載の反射防止フィルム。

【請求項6】 前記合金酸化物層の550nmの波長での屈折率が、1.60以上、1.90以下であることを特徴とする請求項5記載の反射防止フィルム。

【請求項7】 前記基体と反射防止層との間に、Si、SiO<sub>x</sub>（但し、x=1～2）、SiN、SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>（但し、x=1～2、y=0.2～0.6）、CrO<sub>x</sub>（但し、x=0.2～1.5）およびZrO<sub>x</sub>（但し、x=1～2）から選択される少なくとも一種の材料からなる密着層を有することを特徴とする請求項1記載の反射防止フィルム。

【請求項8】 前記反射防止層の上にパーフルオロポリエーテル基を持つアルコキシシラン化合物が被覆されていることを特徴とする請求項1記載の反射防止フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ディスプレイ等の表面反射を抑える反射防止フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】反射防止（Anti-Reflection、以下略してARという。）フィルムは、CRTやLCD（液晶表示素子）の画面表面に形成されて、画面表面での反射を防止することにより、外光の映り込みを防止して画面を見やすくするとともに、コントラストを上げて画質を向上させ、さらには透過率を上げて画面の明るさを向上させる機能を持つ。

【0003】CRT用途としては、特開平11-218

603号公報、特開平9-80205号公報及びH. Ishikawa et al. / thin Solid Films 351 (1999) 212-215の文献等に示されているように、PET（ポリエチレンテレフタレート）ベースの上にハードコート層を形成し、さらにその上にSiO<sub>2</sub>/ITO/SiO<sub>2</sub>/ITO/SiO<sub>2</sub>やSiO<sub>2</sub>/TiN/SiO<sub>2</sub>等の積層構造のAR層が形成されたものが知られている。

【0004】一方、LCD表面に形成する吸収の少ないARフィルムに関する文献は数多くある。例えば、「光学薄膜」（H. A. Macleod著、日刊工業新聞社）などでは、基体／高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層／低屈折率層または基体／中屈折率層／高屈折率層／低屈折率層等の構成が記載されており、工業的にはこれらの構成を基本に基体とAR層との間に密着力を改善するための密着層を設けたり、最表面に防汚層等を付与して実用化している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、基体／中屈折率層／高屈折率層／低屈折率層という3層構成のARフィルムは、簡単な構成で優れた反射防止機能を持つものの、基体と接する中屈折率層の最適屈折率が基体屈折率に依存するという短所を有する。そして、基体屈折率に応じて中屈折率層の屈折率を調整することが難しいという問題があった。

【0006】本発明は、上記従来技術の問題点に対処してなされたもので、基体に接する中屈折率層の屈折率の調整が可能な、反射防止性能に優れたARフィルムを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、請求項1の発明は、基体上に屈折率の異なる層が3層積層されてなる反射防止層を有する反射防止フィルムにおいて、反射防止層の基体に最も近い層が、Siと、Sn、Zr、Ti、Ta、Sb、In及びNbから選択される少なくとも一種の金属とを含む合金酸化物層で形成されてなることを特徴とする。

【0008】本発明においては、Siと、Sn、Zr、Ti、Ta、Sb、InまたはNbとの合金の酸化物は、合金中の成分比により屈折率が変化するため、基体の屈折率に応じて基体に接する層の屈折率を成分調整により容易に調整可能となる。例えば、Si-Sn合金酸化物の場合、合金中のSn含有率（Sn/Si+Snの原子割合：以下同じ）を50～65原子%の間で調整することにより、550nmの波長での屈折率を1.70以上、1.80以下の範囲に調整することができる。また、Si-Zr合金酸化物層の場合は、Zr含有率20～60原子%で550nmの波長での屈折率を1.60以上、1.90以下の範囲に調整することができる。そして、基体の屈折率に応じて成分調整により屈折率を最

適化した合金酸化物層の上に、この層より屈折率の高い高屈折率層と、合金酸化物層より屈折率の低い低屈折率層を順次積層することにより、簡単な構成で反射防止性能に優れたARフィルムを得ることができる。

【0009】また、本発明の反射防止フィルムは、好ましくは基体と反射防止層との間に、 $\text{Si}$ 、 $\text{SiO}_x$ （但し、 $x=1\sim 2$ ）、 $\text{SiN}$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ （但し、 $x=1\sim 2$ 、 $y=0.2\sim 0.6$ ）、 $\text{CrO}_x$ （但し、 $x=0.2\sim 1.5$ ）および $\text{ZrO}_x$ （但し、 $x=1\sim 2$ ）から選択される少なくとも一種の材料からなる密着層が設けられる。

【0010】さらに、反射防止層の上には、好ましくはパーフルオロポリエーテル基を持つアルコキシシラン化合物からなる防汚層が設けられる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、図面に基づいて本発明の実施の形態を説明する。

【0012】図1は、本発明の一実施の形態のARフィルムの積層構成を示すもので、基体1上に、密着性を向上させるための密着層3を介して、中屈折率層となる合金酸化物層5と、高屈折率層7と、低屈折率層9とからなる反射防止層11が形成され、その上に防汚層13が形成されている。

【0013】上記構成において、基体1としては、PET（ポリエチレンテレフタレート）、PC（ポリカーボネート）等の脂環式ポリオレフィン樹脂、TAC（トリアセチレンセルロース）等の可視光域で透明性の高いフィルムが用いられる。ただし基体1は有機物に限らず、無機物であってもよい。

【0014】密着層3としては、 $\text{Si}$ 、 $\text{SiO}_x$ （但し、 $x=1\sim 2$ ）、 $\text{SiN}$ 、 $\text{SiO}_x\text{N}_y$ （但し、 $x=1\sim 2$ 、 $y=0.2\sim 0.6$ ）、 $\text{CrO}_x$ （但し、 $x=0.2\sim 1.5$ ）および $\text{ZrO}_x$ （但し、 $x=1\sim 2$ ）から選択された少なくとも一種の材料が用いられ、例えばACスパッタリング法によって成膜される。この層は、膜厚が約3～5nmと光の波長に対し十分に薄く、光学特性には影響を与えない。

【0015】基体1上に密着層3を介して形成される反射防止層11は反応性スパッタリング法により順次成膜される。最初に中屈折率層として成膜される合金酸化物層5としては、 $\text{Si}$ と、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{In}$ または $\text{Nb}$ と、それらの酸化物を形成する酸素とからなる合金酸化物材料が用いられる。この合金酸化物層5の屈折率は、合金中の成分比により調整可能で、基体1の屈折率に応じて最適化される。

【0016】図2及び図3は、 $\text{Si}-\text{Sn}-\text{O}$ 膜及び $\text{Si}-\text{Zr}-\text{O}$ 膜の550nmにおける屈折率変化を示すもので、横軸に $\text{Si}-\text{Sn}$ 中の $\text{Sn}$ 含有率（原子%）、 $\text{Si}-\text{Zr}$ 中の $\text{Zr}$ 含有率（原子%）をそれぞれとっている。なお、 $\text{Si}-\text{Sn}-\text{O}$ 膜、 $\text{Si}-\text{Zr}-\text{O}$ 膜にお

ける酸素含有量は、各金属酸化物の化学量論組成に対応する。図2に示すように、 $\text{Si}-\text{Sn}-\text{O}$ 膜の屈折率は、 $\text{Sn}$ 含有率50原子%で約1.75、 $\text{Sn}$ 含有率65原子%で約1.80となる。また、 $\text{Si}-\text{Zr}-\text{O}$ 膜の場合は、図3に示すように、 $\text{Zr}$ 含有率40原子%で約1.75、 $\text{Zr}$ 含有率50原子%で約1.80の屈折率とすることができる。

【0017】合金酸化物層5の上に形成される高屈折率層7としては、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiN}$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ITO}$ 、 $\text{IZO}$ 、 $\text{GZO}$ 、 $\text{AZO}$ 等の材料が使用される。また、高屈折率層7の上に形成される低屈折率層9としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 等の材料が使用される。

【0018】さらに、低屈折率層9の上に形成される防汚層13としては、例えばパーフルオロポリエーテル基を持つアルコキシシラン化合物が用いられ、湿式で成膜される。

【0019】上記構成とすることにより、中屈折率層の屈折率を基体1の屈折率に応じて容易に最適化することができ、反射防止性能に優れた3層構成のARフィルムを容易に製造することができるとともに、耐久性及び防汚性に優れたARフィルムを得ることができる。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例についてさらに詳細に説明する。なお、ここでは、光学材料の実測した光学定数に基づく設計完成例を示しており、光学定数が変わると最適設計結果がずれる可能性がある。本発明は実施例に限定されことなく、本発明の要旨を損なわない範囲で任意に変更可能であることはいうまでもない。

【0021】（実施例1）図1において、基体1にTAC（屈折率 $n=1.50$ ）を使用し、厚さ80μmのTACフィルム上に $\text{SiO}_2$ （ $x=1\sim 2$ ）からなる密着層3をACスパッタリング法により約3～5nmの厚さに成膜した。このTACに最も適した中屈折率層の屈折率は約1.75～1.78であるため、図2に示すように屈折率がこの範囲にある $\text{Si}$ （45原子%）- $\text{Sn}$ （55原子%）の酸化物膜を合金酸化物層5として、密着層3上にAC反応性スパッタリング法により66nmの厚さに成膜した。ついで、この合金酸化物層5の上に膜厚107nmの $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 膜を高屈折率層7として、膜厚90nmの $\text{SiO}_2$ 膜を低屈折率層9として順次AC反応性スパッタリング法により成膜して、基体1上に密着層3を介して反射防止層11を形成した。さらに、低屈折率層9の上にパーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物を用いて湿式法により厚さ3～5nmの防汚層13を形成してARフィルムを得た。本実施例のARフィルムの構成は以下の通りである。

【0022】TAC（80μm）/ $\text{SiO}_2$ （3～5nm）/45原子% $\text{Si}$ +55原子% $\text{Sn}-\text{O}$ （66nm）/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ （107nm）/ $\text{SiO}_2$ （90nm）

／防汚層（3～5 nm）

【0023】上記のように作製したARフィルムの反射率特性を検査したところ、図4に示すような結果が得られた。図4から明らかなように、本実施例のARフィルムは良好な反射防止特性を示した。

【0024】（実施例2）図1において、合金酸化物層5にSi（60原子％）-Zr（40原子％）の酸化物を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてARフィルムを作製した。Si（60原子％）-Zr（40原子％）の酸化物は、図3に示すように、屈折率約1.75に

対応する。本実施例のARフィルムの構成は以下の通りである。  
 【0025】TAC（80 μm）／SiO<sub>2</sub>（3～5 nm）／60原子％Si+40原子％Zr-O（66 nm）／Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>（107 nm）／SiO<sub>2</sub>（90 nm）／防汚層（3～5 nm）

【0026】図5は、このARフィルムの反射率特性を示すもので、実施例1と同様に反射防止性能に優れたARフィルムが得られた。

【0027】（実施例3）図1において、基体1に18 μmの厚さのPET（屈折率 $n=1.59$ ）を使用し、これに合わせて合金酸化物層5の屈折率を1.80に調整するために、Si（35原子％）-Sn（65原子％）の酸化物を64 nmの厚さに成膜し、さらに高屈折率層7のNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の厚さを110 nmとしたこと

以外は、実施例1と同様にしてARフィルムを作製した。本実施例のARフィルムの構成は以下の通りである。  
 【0028】PET（188 μm）／SiO<sub>2</sub>（3～5 nm）／35原子％Si+65原子％Sn-O（64 nm）／Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>（110 nm）／SiO<sub>2</sub>（90 nm）／防汚層（3～5 nm）

【0029】図6は、このARフィルムの反射率特性を示すもので、実施例1、2と同様に反射防止性能に優れたARフィルムが得られた。

【0030】（実施例4）図1において、合金酸化物層5にSi（50原子％）-Zr（50原子％）の酸化物を用いたこと以外は、実施例3と同様にしてARフィルムを作製した。Si（50原子％）-Zr（50原子％）の酸化物は、図3に示すように屈折率約1.80に

対応する。本実施例のARフィルムの構成は以下の通りである。  
 【0031】PET（188 μm）／SiO<sub>2</sub>（3～5 nm）／50原子％Si+50原子％Zr-O（64 nm）／Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>（110 nm）／SiO<sub>2</sub>（90 nm）

／防汚層（3～5 nm）

【0032】図7に、このARフィルムの反射率特性を示すように、実施例1～3と同様に反射防止性能に優れたARフィルムが得られた。

【0033】

【発明の効果】上記したように、請求項1の発明によれば、基体に隣接する層を、SiとSn等の金属とを含む合金酸化物層で形成することにより、基体の材質が変わってもSiに対するSn等の金属の比率の調整により当該層の屈折率を基体の屈折率に応じて容易に最適化することができ、反射防止性能に優れた反射防止フィルムを容易に作製することができる。

【0034】請求項2の発明によれば、反射防止層が従来の4層構成より少ない3層構成の反射防止フィルムに適用することにより、スパッタリング法により反射防止層を成膜する場合のカソード数を減らすことができ、従来より小形の装置で良好な反射防止特性を有する反射防止フィルムを生産することが可能となる。また、反射防止層の構成層数が少ないため、膜厚変動に対して安定した分光特性を有する反射防止フィルムを得ることができる。

【0035】請求項7の発明によれば、基体と反射防止層との間にSiO<sub>2</sub>等からなる密着層を設けることにより、基体と反射防止層との密着性が向上し、耐久性に優れた反射防止フィルムを得ることができる。

【0036】請求項8の発明によれば、パーフルオロポリエーテル基を持つアルコキシシラン化合物からなる防汚層を表面に設けることにより、耐汚染性に優れた反射防止フィルムを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の反射防止フィルムの一実施の形態を示す断面図である。

【図2】Si-Sn-O膜のSn含有量による屈折率変化を示す図である。

【図3】Si-Zr-O膜のZr含有量による屈折率変化を示す図である。

【図4】実施例1の反射率特性を示す図である。

【図5】実施例2の反射率特性を示す図である。

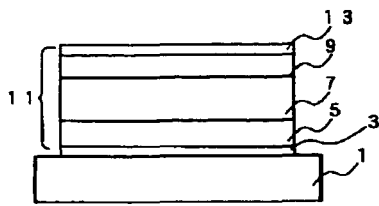
【図6】実施例3の反射率特性を示す図である。

【図7】実施例4の反射率特性を示す図である。

【符号の説明】

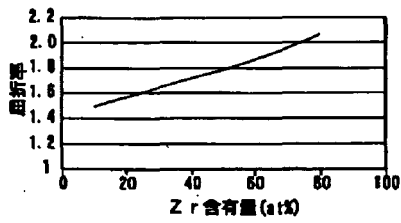
1……基体、3……密着層、5……合金酸化物層、7……高屈折率層、9……低屈折率層、11……反射防止層、13……防汚層

【図1】

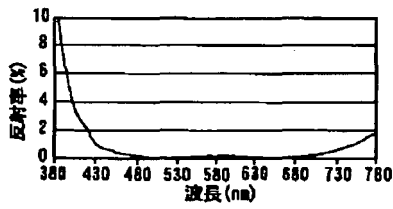


- 1・・・基体  
 3・・・密着層  
 5・・・合金酸化物層  
 7・・・高屈折率層  
 9・・・低屈折率層  
 11・・・反射防止層  
 13・・・防汚層

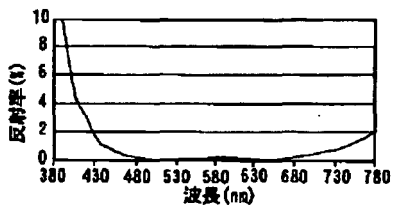
【図3】



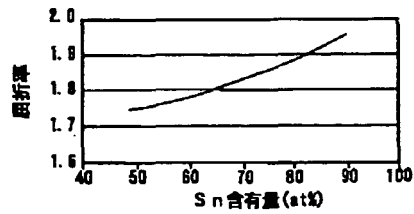
【図5】



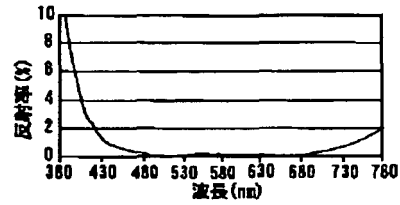
【図7】



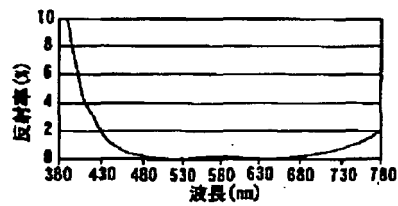
【図2】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H091 FA37X FA37Z F802 F806  
FC02 GA01 LA12 LA16  
2K009 AA02 AA06 CC03 CC42 DD04  
EE05  
4F100 AA17B AA20C AB01B AB11B  
AB11C AB19B AB21B AB31B  
AD05C AH06D AJ06 AK54D  
AK54K AT00A BA04 BA10A  
BA10D EH66 GB41 JL06D  
JN06 JN18